

PCT/JP03/16660

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年12月27日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-381141

[ST. 10/C]: [JP2002-381141]

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

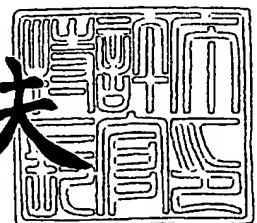
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001734

【提出日】 平成14年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/642
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 中山 康

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 坂東 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 園部 善穂

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 藤田 照典

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン重合用固体触媒及びこれを用いたオレフィン重合方法

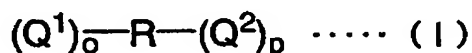
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体状担体と、

(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表 4 族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (c) 一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物、

【化 1】



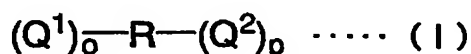
〔式 (I) 中、R はハロゲン原子を一個以上含む (o + p) 価の基であり、o, p は、(o + p) ≥ 2 を満たす正の整数であり、Q¹ および Q² は、-OH、-NH₂ または -NLH (-NLH において、L は、ハロゲン原子、C₁~C₂₀ の炭化水素基、C₁~C₂₀ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。) を示し、L と R、N と R、N と N は互いに結合して環を形成していてもよい。〕を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、(B) 有機アルミニウム化合物からなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項 2】

固体状担体と、

(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表 4 族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、(c) 一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物、

【化 2】



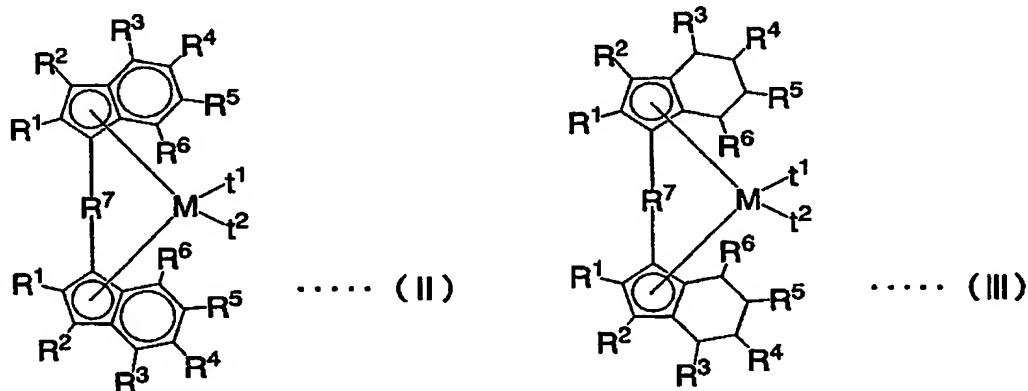
〔式 (I) 中、R は、ハロゲン原子を一個以上含む (o + p) 価の基であり、o, p は、(o + p) ≥ 2 を満たす正の整数であり、Q¹ および Q² は、-OH、-

NH₂または-NLH（-NLHにおいて、Lは、ハロゲン原子、C₁～C₂₀の炭化水素基、C₁～C₂₀のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。）を示し、LとR、NとR、NとNは互いに結合して一体となり、環を形成していてもよい。] および（d）有機アルミニウム化合物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、（B）有機アルミニウム化合物からなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項3】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物（a）が、下記一般式（II）、（III）または（IV）で示される化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のオレフィン重合触媒。

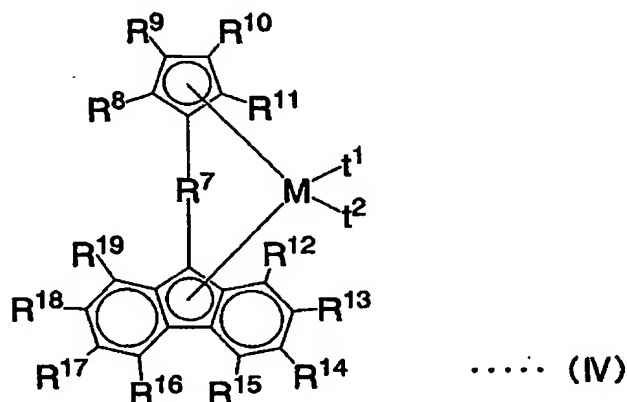
【化3】



〔式（II）および（III）中、R¹～R⁶は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₂₀のアルキル基、C₃～C₂₀のシクロアルキル基、C₂～C₂₀のアルケニル基、C₆～C₂₀のアリール基、およびC₇～C₂₀のアリールアルキル基から選ばれ、珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、R³とR⁴、R⁴とR⁵及びR⁵とR⁶のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。R⁷は、二つの配位子を結合する二価の基であって、C₁～C₂₀の炭化水素基、C₁～C₂₀のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基またはゲルマニウム或いはスズ含有基であり、同じ炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ原子上の二つの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。t¹とt²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₂₀の炭化水素基、C₁～C₂₀のハロゲ

ン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。Mは、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた遷移金属である。]

【化4】



〔式 (IV) 中、R⁷、t¹、t²、Mは、式 (II) の定義と同じであり、R⁸～R¹⁹は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₂₀のアルキル基、C₃～C₂₀のシクロアルキル基、C₂～C₂₀のアルケニル基、C₆～C₂₀のアリール基、またはC₇～C₂₀のアリールアルキル基であり珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、R⁸～R¹⁹までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。〕

【請求項4】

請求項1から3のいずれか一項に記載のオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【請求項5】

オレフィン重合体が、エチレンと α -オレフィンとの共重合体である請求項4に記載のオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、オレフィン重合触媒およびこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは、溶融張力が高く、かつ機械的強度に優れたオレフィン

重合体を高活性で与えるようなオレフィン重合触媒およびこの触媒を用いたオレフィン重合方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【発明の技術的背景】

従来からオレフィン重合体、たとえばエチレン重合体またはエチレン・オレフィン共重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とからなるチーグラ型（チーグラ）のチタン系触媒、あるいはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

また、高い重合活性でエチレン・オレフィン共重合体を製造することのできる触媒として、ジルコニウム化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（アルモキサン）とからなるオレフィン重合触媒（メタロセン触媒）が知られており、このような触媒を用いたエチレン・オレフィン共重合体の製造方法がたとえば、特開昭 5 8 - 1 9 3 0 9 号公報、特開昭 6 0 - 3 5 0 0 5 号公報、特開昭 6 0 - 3 5 0 0 6 号公報、特開昭 6 0 - 3 5 0 0 7 号公報、特開昭 6 0 - 3 5 0 0 8 号公報などに提案されている。

さらに特開昭 6 0 - 2 6 0 6 0 2 号公報および特開昭 6 0 - 1 3 0 6 0 4 号公報には、遷移金属化合物と、アルモキサンと有機アルミニウム化合物との混合有機アルミニウム化合物とから形成される触媒を用いて、オレフィンを重合する方法が提案されている。

【0 0 0 3】

しかしながら、上記のような触媒を用いて製造されたエチレン重合体またはエチレン・オレフィン共重合体のいずれにおいても、熔融張力および熔融粘弾性が不足するため、例えば、インフレーションフィルム成形時のバルブの揺れ、あるいはちぎれがなく、安定した状態での高速成形化には限界があった。また、同様の特性を要求される中空成形においても、垂れ下がり、あるいはちぎれ等の現象が起こりやすい。さらに、Tダイ成形においてキャストフィルムを成形しようとする場合、フィルム端部が中央方向へと縮んでしまうネックインが発生するなどの問題がある。ネックインが発生すると、フィルム幅が小さくなるとともにフィルム端部の厚みがフィルム中央部に比べ大きくなってしまいうため、製品の歩留ま

りが悪化する。

【0004】

ところで、エチレン系重合体の溶融張力や膨比（ダイスウェル比）を向上させて成形性の改善を図る方法が、数多く提案されている。例えば、チーグラ－型のチタン系触媒を用いる方法が、特開昭56-90810号公報あるいは特開昭60-106806号公報などに開示されている。また、チーグラ－型触媒を用いて製造されるエチレン系重合体の中でも、クロム系触媒を用いて得られるエチレン系重合体は、熱安定性は劣るものの、溶融張力は比較的高い。これは、クロム系触媒を用いて製造されるエチレン系重合体の鎖末端が不飽和結合になりやすいためと考えられる。しかし、一般にチタン系触媒やクロム系触媒を用いて得られるエチレン系重合体、特に低密度エチレン系共重合体は、組成分布が広く、フィルムなどの成形体はベタつきがあるなどの問題点があった。

【0005】

一方、メタロセン触媒を用いて得られるエチレン系重合体では、溶融張力は低いものの、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に優れ、組成分布が狭く、フィルムなどの成形体はベタつきが少ないなどの長所があることが知られている。メタロセン触媒の長所を活かし、かつ溶融張力を改善する方法は、例えば、特開平4-213306（エチレンと1-ブテン等の α -オレフィンを共重合させる方法）、特表平1-50163（エチレンと1, 3-ブタジエンを共重合させる方法）、特表平4-506372（エチレンと1, 4-ヘキサジエンを共重合させる方法）などに提案されている。しかし、これらの方法では少量のコモノマー分岐や架橋構造を導入した場合、溶融特性は十分に改善されない。また多量に導入すると、ポリマー本来の持つ機械的特性が低下したり、ゲルの発生が懸念される。

【0006】

一方、高圧ラジカル重合法により製造される低密度ポリエチレンは、チーグラ－型触媒を用いて製造したエチレン系重合体と比較して、溶融張力が大きく、フィルムや中空容器などの用途に供されている。しかし、上記のような高圧法低密度ポリエチレンは、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に

劣り、しかも耐熱性、耐ストレスクラック性などが劣っているという問題点がある。

この問題を解決するために、熔融張力が大きい高圧法低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を用いて得られる機械的強度に優れたエチレン系重合体との組成物が、例えば、WO 99/46325号公報に提案されている。しかし、組成物を調製するためには、熔融ブレンドする必要がある、このブレンドによる大幅なコストアップは免れない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

以上述べたように、従来公知の触媒系あるいは樹脂のブレンドといった技術では、熔融張力が高く、かつ機械的強度に優れた樹脂を、安価に効率良く得ることは難しかった。換言すれば、高い熔融張力と優れた機械的強度を兼ね備えたエチレン系重合体の効率的な製造技術の出現は、工業生産上重要で、その価値は極めて高い。

本発明は、上記のような状況に鑑みてなされたものであって、熔融張力が高く、かつ機械的強度に優れたオレフィン重合体が高活性で得られるようなオレフィン重合触媒を提供することを目的とすると共に、このオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

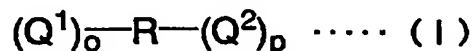
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究した結果、固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(c) 一般式(I)で示される多価官能性有機ハロゲン化物、

【0009】

【化5】



〔式(I) 中、Rは、ハロゲン原子を一個以上含む(o+p) 価の基であり、o

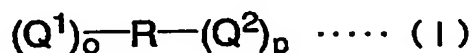
, p は、 $(o + p) \geq 2$ を満たす正の整数であり、 Q^1 , Q^2 は、 $-OH$, $-NH_2$ または $-NLH$ ($-NLH$ において、 L は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。) を示し、 L と R 、 N と R 、 N と N は互いに結合して環を形成していてもよい。) を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、(B) 有機アルミニウム化合物とから形成されるオレフィン重合用固体触媒が、溶融張力が高く、かつ機械的強度に優れたオレフィン重合体を高活性で重合し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明に係る第1のオレフィン重合触媒は、固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(c) 一般式(I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて(B) 有機アルミニウム化合物からなることを特徴としている。

【0011】

【化6】



[式(I)中、 R は、ハロゲン原子を一個以上含む $(o + p)$ 価の基であり、 o , p は、 $(o + p) \geq 2$ を満たす正の整数であり、 Q^1 および Q^2 は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ または $-NLH$ ($-NLH$ において、 L は、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。) を示し、 L と R 、 N と R 、 N と N は互いに結合して環を形成していてもよい。]

【0012】

また、本発明に係る第2のオレフィン重合触媒は、固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移

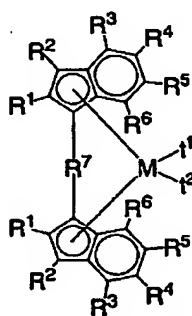
金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、(c) 一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物、および (d) 有機アルミニウム化合物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて (B) 有機アルミニウム化合物からなることを特徴としている。

【0013】

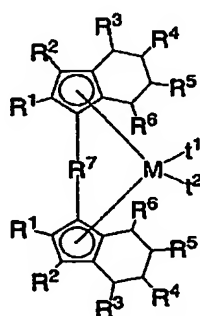
上記 (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表第4族の遷移金属化合物は、例えば、下記式 (II)、(III) または (IV) で示される化合物が挙げられる。

【0014】

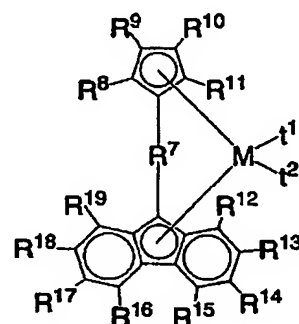
【化7】



..... (II)



..... (III)



..... (IV)

〔式 (II)、(III) および (IV) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、および $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基から選ばれ、珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^8 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、または $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基であり珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 $R^8 \sim R^{19}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 R^7 は、二つの配位子を結合する二価の基であって、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基またはゲルマニウム或いはスズ含有基であり、同じ炭素

、珪素、ゲルマニウム、スズ原子上の二つの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。 t^1 と t^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。Mは、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた遷移金属である。]

【0015】

本発明に係るオレフィン重合体の製造方法は、上記いずれかのオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを単独重合または共重合させることを特徴としている。このようなオレフィン重合触媒およびオレフィン重合体の製造方法により、溶解張力が高く、かつ機械的強度に優れたオレフィン重合体が高活性で得ることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のオレフィン重合用固体触媒およびこのオレフィン重合用固体触媒を用いたオレフィンの重合方法について具体的に説明する。なお、本発明において「重合」という語は、単独重合のみならず、共重合を包含した意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は単独重合体のみならず、共重合体を包含した意味で用いられることがある。

【0017】

まず、本発明のオレフィン重合用固体触媒で用いられる各成分について説明する。本発明で用いられる (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表第4族の遷移金属化合物 (以下「成分 (a)」と記載することがある。) は、下記一般式 (V) で表される遷移金属化合物である。

【0018】



(式中、Mは周期律表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、Gは遷移金属に配位する配位子を示し、少なくとも1個の G^1 はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の G^1 は、炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3J 基

(ただし、J はハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数 1～8 の炭化水素基)、ハロゲン原子または水素原子であり、x は遷移金属の原子価を示す。)

【0019】

上記一般式 (V) において、M は周期律表第 4 族から選ばれる遷移金属原子であり、具体的には、ジルコニウム原子、チタン原子またはハフニウム原子であり、好ましくはジルコニウム原子である。

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基；あるいはインデニル基、2-メチルインデニル、2-エチルインデニル基、2-n-プロピルインデニル基、2-フェニルインデニル基、4-フェニルインデニル基、2-メチル-4-フェニルインデニル基、2-メチル-4, 6-ジ-プロピルインデニル基、2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、9-メチルフルオレニル基、2, 7-ジメチルフルオレニル基、2, 7-ジ-ブチルフルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【0020】

上記一般式 (V) で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を 2 個以上含む場合には、そのうち 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は互いに、メチレン、ジイソプロピルメチレン、メチル- ϵ -ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピリデン、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、

ビスクロ [3. 3. 1] ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデン、クロロエチレン基、クロロメチレン基、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルートープチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレン、さらに、上記ケイ素含有基においてケイ素をゲルマニウム、スズに変換したゲルマニウム含有基、スズ含有基などを介して結合されていてもよい。

【0021】

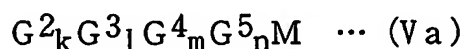
シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子 G^1 としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

【0022】

またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

SO_3J で表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属の化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 (Va) で示される。

【0023】



(式中、Mは周期律表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 G^2 はシクロペ

ンタジエニル骨格を有する基（配位子）を示し、 G^3 、 G^4 および G^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3J 基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 k は1以上の整数であり、 $k+l+m+n=4$ である。）

【0024】

本発明では上記一般式 (Va) で示される遷移金属化合物において、 G^3 、 G^4 および G^5 のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物、たとえば G^2 および G^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である化合物が挙げられる。このような化合物の場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）は互いに、メチレン、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、ジイソプロピルメチレン、メチルートープチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、イソプロピリデンなどの置換アルキレン基、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビシクロ [3. 3. 1] ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデンなどのシクロアルキレン基、クロロエチレン、クロロメチレンなどのハロゲン含有アルキレン基、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルートープチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレンなどの（置換）シリレン基、さらに、上記ケイ素含有基においてケイ素をゲルマニウム、スズに変換したゲルマニウム含有基、スズ含有基などを介して結合されていてもよい。また、 G^2 および G^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である場合、 G^4 および G^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキ

ル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3J 、ハロゲン原子または水素原子である。

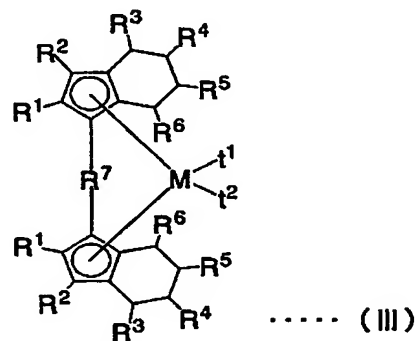
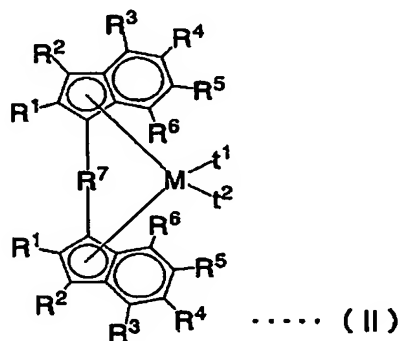
【0025】

本発明では、このようなシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）を2個以上含む遷移金属化合物のうち、下記の成分（a-1）、成分（a-2）および成分（a-3）から選ばれた少なくとも1種の成分が好ましく用いられる。

成分（a-1）および成分（a-2）は、それぞれ一般式（II）および（III）で示される遷移金属化合物である。

【0026】

【化8】



〔式（II）および（III）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル基、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ のシクロアルキル基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ のアルケニル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ のアリール基、および $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ のアリールアルキル基から選ばれ、珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。 R^7 は、二つの配位子を結合する二価の基であって、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の炭化水素基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基またはゲルマニウム或いはスズ含有基であり、同じ炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ原子上の二つの置換基は互いに結合して環をしていてもよい。 t^1 と t^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の炭化水素基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。 M は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた遷移金属である。〕。

【0027】

一般式 (II) および (III) において、 $R^1 \sim R^6$ としてのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基など； $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など； $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基として、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基など； $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基として、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなど； $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基として、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニリルなどが挙げられる。

【0028】

$R^1 \sim R^6$ としてのハロゲン含有基としては、上記のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基などが挙げられる。

珪素またはゲルマニウム含有基としては、上記のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基の炭素原子の1個以上が珪素またはゲルマニウム原子で置換された基などが挙げられる。

この $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なってもよく、また、隣接する基、すなわち、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。このような環を形成したインデニル基としては、例えば4, 5-ベンゾインデニル基、5, 6-ベンゾインデニル基、6, 7-ベンゾインデニル基、 α -アセナフトインデニル基及びその炭素数1~10のアルキル置換体などを挙げることができる。

【0029】

R⁷は、二つの配位子を結合する二価の基であって、そのうちのC₁～C₂₀の炭化水素基としては、メチレン、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、ジイソプロピルメチレン、メチルー ϵ -ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、イソプロピリデンなどの置換アルキレン基、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビスクロ[3.3.1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデンなどのシクロアルキレン基などが挙げられ、C₁～C₂₀のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基などが挙げられる。

【0030】

C₁～C₂₀の珪素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルー ϵ -ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレンなどの（置換）シリレン基などが挙げられ、ゲルマニウム、スズ含有基としては、上記珪素含有基においてケイ素をゲルマニウム、スズに変換した基などが挙げられる。

【0031】

t¹とt²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₂₀の炭化水素基、C₁～C₂₀のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、C₁～C₂₀の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 ϵ -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -デシル基などの

アルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、またC₁~C₂₀のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基中の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基、例えばトリフルオロメチル基などが挙げられる。珪素含有基としては、トリメチルシリル基、ジメチル（t-ブチル）シリル基などが挙げられ、酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、チオール基、スルホン酸基などが挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、フェニルホスフィン基などが挙げられる。t¹およびt²は、互いに同一であっても異なってもよい。

【0032】

一般式 (I) および (II) で表される、各々成分 (a-1) および成分 (a-2) の遷移金属化合物としては、例えば、特開平4-268308号公報、同5-306304号公報、同6-100579号公報、同6-157661号公報、同6-184179号公報、同6-345809号公報、同7-149815号公報、同7-188318号公報、同7-258321号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。

【0033】

具体例としては、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチルテトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、1,3-プロピレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、1,3-プロピレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、1,3-プロピレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、1,3-プロピレンビス（2-メチルテトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、1,2-プロピレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、1,2-プロピレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、1,2-プロピレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、1,2-プロピレンビス（2-メチルテトラヒド

ロインデニル) ジルコニウムジクロリド、2, 3-ブチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、2, 3-ブチレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、2, 3-ブチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、2, 3-ブチレンビス (2-メチルテトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチルベンズ [f] インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-エチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-プロピルインデニル

) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-メチルベンズ [f] インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2-エチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジ

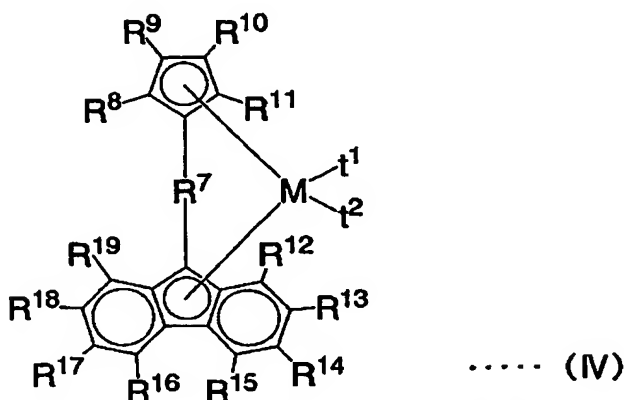
クロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，5-ジメチル-4-プロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，5-ジメチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，5-ジメチル-4-ナフチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，5-ジメチル-4-アントラセニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，6-ジメチル-4-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，6-ジメチル-4-エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，6-ジメチル-4-プロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，6-ジメチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，6-ジメチル-4-ナフチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，6-ジメチル-4-アントラセニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，7-ジメチル-4-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，7-ジメチル-4-エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，7-ジメチル-4-プロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，7-ジメチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，7-ジメチル-4-ナフチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス（2，7-ジメチル-4-アントラセニルインデニル）ジルコニウムジクロリド、および上記メタロセン化合物のジプロミド化合物、ジアルキル化合物、ジアラルキル化合物、ジシリル化合物、ジアルコキシ化合物、ジチオール化合物、ジスルホン酸化合物、ジアミノ化合物、ジホスフィン化合物または上記化合物の中心金属が、チタンまたはハフニウムであるメタロセン化合物等が挙げられる。

【0034】

成分（a-3）は、一般式（IV）で示される遷移金属化合物である

【0035】

【化9】



〔式 (IV) 中、 $R^8 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、および $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基から選ばれ、珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 $R^{12} \sim R^{19}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 R^7 は、二つの配位子を結合する二価の基であって、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基またはゲルマニウム或いはスズ含有基であり、同じ炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ原子上の二つの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 t^1 と t^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。 M は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた遷移金属である。〕

【0036】

一般式 (IV) において、 $R^8 \sim R^{19}$ のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などを、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基として、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基など、 C

7~C₂₀のアリールアルキル基として、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどを、C₆~C₂₀のアリール基として、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ビフェニルなどを挙げることができる。R⁸~R¹⁹のうちのハロゲン含有基としては、上記のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基などが挙げられる。珪素またはゲルマニウム含有基としては、上記のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基の炭素原子の1個以上が珪素またはゲルマニウム原子で置換された基などが挙げられる。このR⁸~R¹⁹は、互いに同一であっても異なってもよい。

【0037】

また、フルオレン環上のR¹²~R¹⁹の隣接する基のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。このような環を形成したフルオレニル基としては、例えば、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基などを挙げることができる。R⁷、t¹、t²は、一般式(II)および(III)における定義と同じであり、同様の基が例示できる。

【0038】

このような前記一般式(IV)で表される遷移金属化合物(a-3)の具体例としては、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(オクタメチルオクタヒドリドジベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフ

エニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフル
オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニ
ル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジ
ベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペ
ンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン
(シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジル
コニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (3, 6-
ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリ
デン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレ
ニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (シクロペンタジエニ
ル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (シク
ロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウ
ムジクロリド、フェニルメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ
-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメ
チレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオ
レニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシ
クロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリ
デン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-
ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-ter
t-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニ
ル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロ
ペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコ
ニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジ
エニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-
tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフル
オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチ
ルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジル
コニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタ

ジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシク

ロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、および上記メタロセン化合物のジプロミド化合物、ジアルキル化合物、ジアラルキル化合物、ジシリル化合物、ジアルコキシ化合物、ジチオール化合物、ジスルホン酸化合物、ジアミノ化合物、ジホスフィン化合物または上記化合物の中心金属が、チタンまたはハフニウムであるメタロセン化合物等が挙げられる。

【0039】

本発明で用いられる (b) 有機アルミニウムオキシ化合物 (以下「成分 (b)」と記載することがある。) は、従来公知のアルモキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0040】

従来公知のアルモキサンは、たとえば下記のような方法 (1) ~ (3) によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0041】

なお、上記の方法では、アルモキサンは炭化水素の溶液として回収される。また、回収された上記のアルモキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、得られたアルモキサンを溶媒に再溶解してもよい。

【0042】

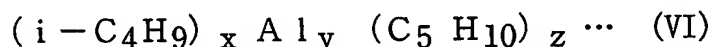
アルモキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*s*-ブチルアルミニウム、トリ*t*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシ

ドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0043】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、アルモキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式 (VI) で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0044】



(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

【0045】

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

アルモキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0046】

また本発明で用いることのできるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、アルモキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物とを接触させる方法、あるいは上記のような有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法などによって得ることができる。このようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

【0047】

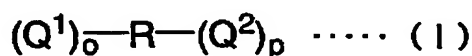
上記のような有機アルミニウムオキシ化合物 (b) は、通常、トルエン溶液として市販されるかまたは取り扱われている。なお、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b) は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

【0048】

本発明で用いられる (c) (以下「成分 (c)」と記載することがある。) は、一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物である。

【0049】

【化10】



〔式 (I) 中、R は、ハロゲン原子を一個以上含む (o + p) 価の基であり、o, p は、(o + p) ≥ 2 を満たす正の整数であり、Q¹ および Q² は、-OH、-NH₂ または -NLH (-NLH において、L は、ハロゲン原子、C₁~C₂₀ の炭化水素基、C₁~C₂₀ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。) を示し、L と R、N と R、N と N は互いに結合して環を形成していてもよい。〕

【0050】

一般式 (I) において、Q¹ および Q² うちの -NLH で示される置換アミノ基における L のうち、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、

C₁~C₂₀ の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。

【0051】

また C₁~C₂₀ のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基中の水素原子の 1 個以上が適当なハロゲン原子で置換された基、例えばトリフルオロメチル基などが挙げられる。珪素含有基としては、トリメチルシリル基、ジメチル (

トプチル) シリル基などが挙げられ、酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、チオール基、スルホン酸基などが挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、フェニルホスフィン基などが挙げられる。

【0052】

このような前記一般式 (I) で表される多価官能性有機ハロゲン化物の具体例としては、OH-R-OH型化合物〔Rの定義は一般式 (I) に同一〕として、3-フルオロカテコール、4-フルオロカテコール、3, 4-ジフルオロカテコール、3, 5-ジフルオロカテコール、3, 6-ジフルオロカテコール、3, 4, 5-トリフルオロカテコール、3, 4, 6-トリフルオロカテコール、テトラフルオロカテコール、3-(トリフルオロメチル) カテコール、4-(トリフルオロメチル) カテコール、3, 4-ジ(トリフルオロメチル) カテコール、3, 5-ジ(トリフルオロメチル) カテコール、3, 6-ジ(トリフルオロメチル) カテコール、3, 4, 5-トリ(トリフルオロメチル) カテコール、3, 4, 6-トリ(トリフルオロメチル) カテコール、テトラ(トリフルオロメチル) カテコール、2-フルオロレゾルシン、4-フルオロレゾルシン、5-フルオロレゾルシン、2, 4-ジフルオロレゾルシン、2, 5-フルオロレゾルシン、4, 5-ジフルオロレゾルシン、4, 6-ジフルオロレゾルシン、5, 6-ジフルオロレゾルシン、2, 4, 5-トリフルオロレゾルシン、4, 5, 6-トリフルオロレゾルシン、テトラフルオロレゾルシン、2-(トリフルオロメチル) レゾルシン、4-(トリフルオロメチル) レゾルシン、5-(トリフルオロメチル) レゾルシン、2, 4-ジ(トリフルオロメチル) レゾルシン、2, 5-(トリフルオロメチル) レゾルシン、4, 5-ジ(トリフルオロメチル) レゾルシン、4, 6-ジ(トリフルオロメチル) レゾルシン、5, 6-ジ(トリフルオロメチル) レゾルシン、2, 4, 5-トリ(トリフルオロメチル) レゾルシン、4, 5, 6-トリ(トリフルオロメチル) レゾルシン、テトラ(トリフルオロメチル) レゾルシン、2-フルオロハイドロキノン、3-フルオロハイドロキノン、2, 3-ジフルオロハイドロキノン、2, 5-ジフルオロハイドロキノン、2, 6-ジフルオロハイドロキノン、2, 3, 5-トリフルオロハイドロキノン、2, 3, 6-

トリフルオロハイドロキノン、テトラフルオロハイドロキノン、2-（トリフルオロメチル）ハイドロキノン、3-（トリフルオロメチル）ハイドロキノン、2, 3-ジ（トリフルオロメチル）ハイドロキノン、2, 5-ジ（トリフルオロメチル）ハイドロキノン、2, 6-ジ（トリフルオロメチル）ハイドロキノン、2, 3, 5-トリ（トリフルオロメチル）ハイドロキノン、2, 3, 6-トリ（トリフルオロメチル）ハイドロキノン、テトラ（トリフルオロメチル）ハイドロキノン、1, 3-ビス（2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1, 4-ビス（2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、2-フルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、3-フルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、4-フルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 4-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 8-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、3, 4-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、3, 8-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、4, 8-ジフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 4-トリフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 6-トリフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 7-トリフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ヘキサフルオロー1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1-フルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3-フルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4-フルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 4-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 5-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 5-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3, 4-トリフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3, 5-トリフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 4, 5-トリフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン

ン、1, 3, 4, 5-テトラフルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ヘキサフルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフェノール、2, 2', 4, 4'-テトラフルオロ-4, 4'-ビフェノール、2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロ-4, 4'-ビフェノール、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニル、ビス(2, 3-ジフルオロ-4-ヒドロキシ)メタン、ビス(2, 6-ジフルオロ-4-ヒドロキシ)メタン、ビス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシ)メタン、ビス(テトラフルオロ-4-ヒドロキシ)メタン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジフルオロフェノール)、テトラフルオロエチレンフリコー、ヘキサフルオロ-1, 3-プロパングリコール、2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオール、オクタフルオロ-1, 4-ブタンジオール、パーフルオロ-1, 5-ペンタンジオール、パーフルオロ-1, 6-ヘキサンジオール、パーフルオロ-1, 7-ヘプタンジオール、パーフルオロ-1, 8-オクタンジオール、および上記OH-R-OH化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

【0053】

H₂N-R-NH₂化合物〔Rの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-アミノ-3-フルオロアニリン、2-アミノ-4-フルオロアニリン、2-アミノ-5-フルオロアニリン、2-アミノ-3, 4-ジフルオロアニリン、2-アミノ-3, 5-ジフルオロアニリン、2-アミノ-3, 6-ジフルオロアニリン、2-アミノ-3, 4, 5-トリフルオロアニリン、2-アミノ-3, 4, 6-トリフルオロアニリン、2-アミノ-テトラフルオロアニリン、2-アミノ-3-(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-4-(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-3, 4-ジ(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-3, 5-ジ(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-3, 6-ジ(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-3, 4, 5-トリ(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-3, 4, 6-トリ(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-テトラ(トリフルオロメチル)アニリン、3-アミノ-2-フル

オロアニリン、3-アミノ-4-フルオロアニリン、3-アミノ-5-フルオロアニリン、3-アミノ-2, 4-ジフルオロアニリン、3-アミノ-2, 5-フルオロアニリン、3-アミノ-4, 5-ジフルオロアニリン、3-アミノ-4, 6-ジフルオロアニリン、3-アミノ-5, 6-ジフルオロアニリン、3-アミノ-2, 4, 5-トリフルオロアニリン、3-アミノ-4, 5, 6-トリフルオロアニリン、3-アミノ-テトラフルオロアニリン、3-アミノ-2- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-4- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-5- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-2, 4-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-2, 5- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-4, 5-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-4, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-5, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-2, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-4, 5, 6-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2-フルオロアニリン、4-アミノ-3-フルオロアニリン、4-アミノ-2, 3-ジフルオロアニリン、4-アミノ-2, 5-ジフルオロアニリン、4-アミノ-2, 6-ジフルオロアニリン、4-アミノ-2, 3, 5-トリフルオロアニリン、4-アミノ-2, 3, 6-トリフルオロアニリン、4-アミノ-テトラフルオロアニリン、4-アミノ-2- (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-3- (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2, 3-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2, 5-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2, 3, 5-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2, 3, 6-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) アニリン、2-アミノ-6-フルオロベンジルアミン、1, 5-ジアミノ-2-フルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-3-フルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-4-フルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 6-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 7-ジフルオロナフタレ

ン、1, 5-ジアミノ-2, 8-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-3, 4-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-3, 8-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-4, 8-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 4-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 6-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 7-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 8-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 6, 7-テトラフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1-フルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3-フルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-4-フルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 4-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 5-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 4-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 5-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-4, 5-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3, 4-トリフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 4, 5-トリフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3, 4, 5-テトラフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフェニル、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 2', 4, 4'-テトラフルオロビフェニル、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、ビス(4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2, 6-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-テトラフルオロフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェニル)]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(2-

アミノヘキサフルオロイソプロピル) ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビス (2, 6-ジフロオロアニリン)、2, 4-ジアミノ-6-(4-フルオロフェニル) ピリミンジン、2, 4-ジアミノ-5-フルオロキナゾリン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、テトラフルオロスクシンアミド、テトラフルオロエチレンジアミン、ヘキサフルオロ-1, 3-プロペンジアミン、2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1, 4-ブチレンジアミン、オクタフルオロ-1, 4-ブチレンジアミン、デカフルオロ-1, 5-ペンテンジアミン、パーフルオロ-1, 6-ヘキセンジアミン、パーフルオロ-1, 7-ヘプテンジアミン、パーフルオロ-1, 8-オクテンジアミンおよび上記H₂N-R-NH₂化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

【0054】

HLN-R-NLH型化合物〔RおよびLの定義は一般式(I)に同一〕としては、3-フルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、4-フルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、3, 4-ジフルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、3, 5-ジフルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、3, 6-ジフルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、3, 4, 5-トリフルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、3, 4, 6-トリフルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、テトラフルオロ-1, 2-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2-フルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、4-フルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、5-フルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2, 4-ジフルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2, 5-フルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、4, 6-ジフルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、5, 6-ジフルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2, 4, 5-トリフルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、4, 5, 6-トリフルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、テトラフルオロ-1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2-フルオロ-1, 4-

ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、3-フルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 6-ジフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 3, 5-トリフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 3, 6-トリフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、テトラフルオロ-1, 4-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2-フルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、3-フルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、4-フルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 4-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 6-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 7-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 8-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、3, 4-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、3, 8-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、4, 8-ジフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3, 4-トリフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3, 6-トリフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3, 7-トリフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3, 8-トリフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、ヘキサフルオロ-1, 5-ジ (N-メチルアミノ) ナフタレン、4, 4'-ジ (N-メチルアミノ) -2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジ (N-メチルアミノ) -2, 2', 4, 4'-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジ (N-メチルアミノ) -2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニル、ビス (4- (N-メチルアミノ) -2, 3-ジフルオロフェニル) メタン、ビス ((N-メチルアミノ) -2, 6-ジフルオロフェニル) メタン、ビス (4- (N-メチルアミノ) -3, 5-ジフルオロフェニル) メタン、ビス (4- (N-メチルアミノ) -テトラフルオロフェニル) メタン、4, 4'-ビス (2- (N-メチルアミノ)

) -ヘキサフルオロイソプロピル) ジフェニルエーテル、テトラフルオロエチレンジアミン、ヘキサフルオロ-1, 3-プロペンジアミン、2, 2', 3, 3'-ヘキサフルオロ-1, 4-ブチレンジアミン、オクタフルオロ-1, 4-ブチレンジアミン、デカフルオロ-1, 5-ペンテンジアミン、パーフルオロ-1, 6-ヘキセンジアミン、パーフルオロ-1, 7-ヘプテンジアミン、パーフルオロ-1, 8-オクテンジアミン、1, 2-ジ (N-メチルアミノ) テトラフルオロエタン、1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ジ (N-メチルアミノ) -2, 2', 3, 3'-ヘキサフルオロブタン、1, 4-ジ (N-メチルアミノ) -オクタフルオロブタン、1, 5-ジ (N-メチルアミノ) -デカフルオロペンタン、1, 6-ジ (N-メチルアミノ) -パーフルオロヘキサン、1, 7-ジ (N-メチルアミノ) -パーフルオロペンタン、1, 8-ジ (N-メチルアミノ) -パーフルオロオクタン、5-フルオロウラシル、6-フルオロウラシル、1-フルオロキサンチン、3-フルオロキサンチン、7-フルオロキサンチン、3-フルオロアデニン、5-フルオロメチルウラシル、5-トリフルオロメチルウラシル、6-フルオロメチルウラシル、1-フルオロメチルキサンチン、3-フルオロメチルキサンチン、7-フルオロメチルキサンチン、3-フルオロメチルアデニンおよび上記HLN-R-NLH型化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

【0055】

HO-R-NH₂型化合物〔Rの定義は一般式 (I) に同一〕としては、2-アミノ-3-フルオロフェノール、2-アミノ-4-フルオロフェノール、2-アミノ-3, 4-ジフルオロフェノール、2-アミノ-3, 5-ジフルオロフェノール、2-アミノ-3, 6-ジフルオロフェノール、2-アミノ-3, 4, 5-トリフルオロフェノール、2-アミノ-3, 4, 6-トリフルオロフェノール、2-アミノ-テトラフルオロフェノール、2-アミノ-3- (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-4- (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 4-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) フ

エノール、2-アミノ-3, 4, 6-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、
2-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-2-フル
オロフェノール、3-アミノ-4-フルオロフェノール、3-アミノ-5-フル
オロフェノール、3-アミノ-2, 4-ジフルオロフェノール、3-アミノ-2
, 5-フルオロフェノール、3-アミノ-4, 5-ジフルオロフェノール、3-
アミノ-4, 6-ジフルオロフェノール、3-アミノ-5, 6-ジフルオロフェ
ノール、3-アミノ-2, 4, 5-トリフルオロフェノール、3-アミノ-4,
5, 6-トリフルオロフェノール、3-アミノ-テトラフルオロフェノール、3
-アミノ-2- (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4- (トリフ
ルオロメチル) フェノール、3-アミノ-5- (トリフルオロメチル) フェノ
ール、3-アミノ-2, 4-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-
2, 5- (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4, 5-ジ (トリフ
ルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4, 6-ジ (トリフルオロメチル) フ
ェノール、3-アミノ-5, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、3-ア
ミノ-2, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4,
5, 6-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-テトラ (トリフ
ルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2-フルオロフェノール、4-アミノ
-3-フルオロフェノール、4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェノール、4-
アミノ-2, 5-ジフルオロフェノール、4-アミノ-2, 6-ジフルオロフェ
ノール、4-アミノ-2, 3, 5-トリフルオロフェノール、4-アミノ-2,
3, 6-トリフルオロフェノール、4-アミノ-テトラフルオロフェノール、4
-アミノ-2- (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-3- (トリフ
ルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 3-ジ (トリフルオロメチル) フ
ェノール、4-アミノ-2, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、4-ア
ミノ-2, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 3, 5
-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 3, 6-トリ (ト
リフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) フ
ェノール、5-アミノ-2-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ
-3-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-4-フルオロ-1-

ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 6-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 7-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-3, 4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-3, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-4, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 4-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 6-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 7-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 8-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 6, 7-テトラフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-ヘキサフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-4-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレンナフタレン、2-アミノ-1, 3-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3, 4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-4, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 3, 4-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 3, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3, 4, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 3, 4, 5-テトラフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-ヘキサフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、ビス(4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2, 6-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシテトラフルオロフェニル)メタン、4, 4'-ビス(2-アミノ-ヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジフルオロアニリン)、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ペ

ンズアミドオキシム、5-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-アルボキシアミドオキシム、2-アミノ-テトラフルオロエタノール、3-アミノ-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、4-アミノ-2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1-ブタノール、4-アミノ-オクタフルオロ-1-ブタノール、5-アミノ-パーフルオロ-1-ペンタノール、6-アミノ-パーフルオロ-1-ヘキサノール、7-アミノ-パーフルオロ-1-ヘプタノール、8-アミノ-パーフルオロ-1-オクタノールおよび上記HO-R-NH₂化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

【0056】

HO-R-NLH型化合物〔LおよびRの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-(N-メチルアミノ)-3-フルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-4-フルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3, 4-ジフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3, 5-ジフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3, 6-ジフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3, 4, 5-トリフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3, 4, 6-トリフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-テトラフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-5-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2, 4-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2, 5-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4, 5-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4, 6-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-5, 6-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2, 4, 5-トリフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4, 5, 6-トリフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)テトラフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2-フルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-3-フルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2, 3-ジフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2, 5-ジフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2, 6-ジフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2, 3, 5-トリフルオロ

フェノール、4-(N-メチルアミノ)-2,3,6-トリフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)テトラフルオロフェノール、5-(N-メチルアミノ)-2-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-3-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-4-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,6-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,7-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-3,4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-3,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-4,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,4-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,6-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,7-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,8-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,6,7-テトラフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)ヘキサフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-3-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-4-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,3-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-3,4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-3,5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-4,5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,3,4-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N

ーメチルアミノ) - 1, 3, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2- (N-メチルアミノ) - 3, 4, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2- (N-メチルアミノ) - 1, 3, 4, 5-テトラフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2- (N-メチルアミノ) ヘキサフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、ビス (4- (N-メチルアミノ) - 2, 3-ジフルオロフェニル) メタン、ビス (4- (N-メチルアミノ) - 2, 6-ジフルオロフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) メタン、ビス (4-ヒドロキシテトラフルオロフェニル) メタン、4, 4'-ビス (2- (N-メチルアミノ) ヘキサフルオロイソプロピル) ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビス (2, 6-ジフルオロアニリン)、2- (N-メチルアミノ) テトラフルオロエタノール、3- (N-メチルアミノ) ヘキサフルオロ-1-プロパノール、4- (N-メチルアミノ) - 2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1-ブタノール、4- (N-メチルアミノ) オクタフルオロ-1-ブタノール、5- (N-メチルアミノ) パーフルオロ-1-ペンタノール、6- (N-メチルアミノ) パーフルオロ-1-ヘキサノール、7- (N-メチルアミノ) パーフルオロ-1-ヘプタノール、8- (N-メチルアミノ) パーフルオロ-1-オクタノール、2- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 3-フルオロフェノール、2- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 4-フルオロフェノール、2- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4-ジフルオロフェノール、2- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 5-ジフルオロフェノール、2- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 6-ジフルオロフェノール、2- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4, 5-トリフルオロフェノール、2- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4, 6-トリフルオロフェノール、2- (N-トリフルオロメチルアミノ) テトラフルオロフェノール、3- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 2-フルオロフェノール、3- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 4-フルオロフェノール、3- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 5-フルオロフェノール、3- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 4-ジフルオロフェノール、3- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 5-フルオロフェノール、3- (N-トリフルオロメチルアミノ) - 4, 5-ジフルオロフェノール、3-

(N-トリフルオロメチルアミノ)-4, 6-ジフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-5, 6-ジフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 4, 5-トリフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)-4, 5, 6-トリフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)テトラフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2-フルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3-フルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 3-ジフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 5-ジフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 6-ジフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 3, 5-トリフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 3, 6-トリフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)テトラフルオロフェノール、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-4-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 3-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 6-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 7-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3, 4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-4, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 3, 4-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 3, 6-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2, 3, 7-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミ

ノ) - 2, 3, 8-トリフルオロー-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3, 6, 7-テトラフルオロー-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) ヘキサフルオロー-1-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1-フルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3-フルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4-フルオロー-6-ヒドロキシナフタレンナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 3-ジフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 4-ジフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 5-ジフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4-ジフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 5-ジフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4, 5-ジフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 3, 4-トリフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 3, 5-トリフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4, 5-トリフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 1, 3, 4, 5-テトラフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) ヘキサフルオロー-6-ヒドロキシナフタレン、ビス(4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 6-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロキシテトラフルオロフェニル) メタン、4, 4'-ビス(2-(N-トリフルオロメチルアミノ) ヘキサフルオロイソプロピル) ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジフルオロアニリン)、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) テトラフルオロエタノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) ヘキサフルオロー-1-プロパノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 2', 3, 3'-テトラフルオロー-1-ブタノール、4-(N-

トリフルオロメチルアミノ) オクタフルオロ-1-ブタノール、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) パーフルオロ-1-ペンタノール、6-(N-トリフルオロメチルアミノ) パーフルオロ-1-ヘキサノール、7-(N-トリフルオロメチルアミノ) パーフルオロ-1-ヘプタノール、8-(N-トリフルオロメチルアミノ) パーフルオロ-1-オクタノールおよび上記HO-R-NLH型化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

【0057】

H₂N-R-NLH型化合物〔LおよびRの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-(N-メチルアミノ)-3-フルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-4-フルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3,4-ジフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3,5-ジフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3,6-ジフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3,4,5-トリフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3,4,6-トリフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)テトラフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-5-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2,4-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2,5-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4,5-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4,6-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-5,6-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2,4,5-トリフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4,5,6-トリフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)テトラフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2-フルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-3-フルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2,3-ジフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2,5-ジフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2,6-ジフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2,3,5-トリフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2,3,6-トリフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)テトラフルオロアニリン、5-アミノ-2-フルオロ-1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-

3-フルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-4-フルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-2, 3-ジフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-2, 4-ジフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-2, 6-ジフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-2, 7-ジフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-2, 8-ジフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-3, 4-ジフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-3, 8-ジフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-4, 8-ジフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-2, 3, 4-トリフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-2, 3, 6-トリフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-2, 3, 7-トリフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-2, 3, 8-トリフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-2, 3, 6, 7-テトラフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-ヘキサフルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-1-フルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-3-フルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-4-フルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-1, 3-ジフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-1, 4-ジフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-1, 5-ジフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-3, 4-ジフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-3, 5-ジフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-4, 5-ジフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-1, 3, 4-トリフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-1, 3, 5-トリフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-3, 4, 5-トリフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-1, 3, 4, 5-テトラフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、2-アミノ-ヘキサフルオロー6-(N-メチルアミノ)ナフタレン、4-アミノ-4'- (

N-メチルアミノ) - 2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフェニル、4-アミノ-4' - (N-メチルアミノ) - 2, 2', 4, 4' -テトラフルオロビフェニル、4-アミノ-4' - (N-メチルアミノ) - 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6' -オクタフルオロビフェニル、(4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェニル) (4- (N-メチルアミノ) - 2, 3-ジフルオロフェニル) メタン、(4-アミノ-2, 6-ジフルオロフェニル) (4- (N-メチルアミノ) - 2, 6-ジフルオロフェニル) メタン、(4-アミノ-3, 5-ジフルオロフェニル) (4- (N-メチルアミノ) - 3, 5-ジフルオロフェニル) メタン、(4-アミノ-テトラフルオロフェニル) (4- (N-メチルアミノ) - テトラフルオロフェニル) メタン、(4- (2-アミノ-ヘキサフルオロイソプロピル)) (4- (4- (N-メチルアミノ) -ヘキサフルオロイソプロピル)) ジフェニルエーテル、1-アミノ-2- (N-メチルアミノ) テトラフルオロエタン、1-アミノ-3- (N-メチルアミノ) -ヘキサフルオロプロパン、1-アミノ-4- (N-メチルアミノ) - 2, 2', 3, 3' -ヘキサフルオロブタン、1-アミノ-4- (N-メチルアミノ) -オクタフルオロブタン、1-アミノ-5- (N-メチルアミノ) -デカフルオロペンタン、1-アミノ-6- (N-メチルアミノ) -パーフルオロヘキサン、1-アミノ-7- (N-メチルアミノ) -パーフルオロペンタン、1-アミノ-8- (N-メチルアミノ) -パーフルオロオクタン、(4-ブromoテトラフルオロフェニル) ヒドラジン、2-クロロ-6-フルオロフェイルヒドラジン、3-クロロ-4-フルオロフェイルヒドラジン、2-クロロ-4- (トリフルオロメチル) フェニルヒドラジン、2-クロロ-5-トリフルオトメチルフェニルヒドラジン、2, 4-ジクトト-6- (トリフルオロメチル) フェニルヒドラジン、2, 6-ジクトト-6- (トリフルオロメチル) フェニルヒドラジン、2, 4-フルオロフェニルヒドラジン、2, 5-フルオロフェニルヒドラジン、5-フルオロ-2-メチルフェニルヒドラジン、4-フルオロフェニルヒドラジン、ペンタフルオロフェニルヒドラジン、4- (トリフルオロメトキシ) フェニルヒドラジン、2- (トリフルオロメチル) フェニルヒドラジン、2-アミノ-6-フルオロプリン、2-アミノ-6-トリフルオロメチルプリンおよび上記H₂N-R-NLH型化合物のフッ素原

子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

【0058】

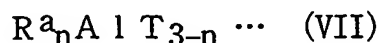
これらのうちで好ましくは、テトラフルオロレゾルシン、テトラフルオロハイドロキノン、テトラプロモハイドロキノン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニル、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオール、2-アミノ-5-フルオロアニリン、2-アミノ-6-フルオロベンジルアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェニル)]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 4-ジアミノ-6-(4-フルオロフェニル)ピリミンジン、2, 4-ジアミノ-5-フルオロキナゾリン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、テトラフルオロスクシンアミド、5-トリフルオロメチルウラシル、4-アミノ-3-フルオロフェノール、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンズアミドオキシム、5-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-アルボキシアミドオキシム、(4-プロモテトラフルオロフェニル)ヒドラジン、2-クロロ-6-フルオロフェイルヒドラジン、3-クロロ-4-フルオロフェイルヒドラジン、2-クロロ-4-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン、2-クロロ-5-トリフルオトメチルフェニルヒドラジン、2, 4-ジクトト-6-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン、2, 6-ジクトト-6-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジン、2, 4-フルオロフェニルヒドラジン、2, 5-フルオロフェニルヒドラジン、5-フルオロ-2-メチルフェニルヒドラジン、4-フルオロフェニルヒドラジン、ペントフルオロフェニルヒドラジン、4-(トリフルオロメトキシ)フェニルヒドラジン、2-(トリフルオロメチル)フェニルヒドラジンであり、特に好ましくは、テトラフルオロレゾルシン、テトラフルオロハイドロキノン、テトラプロモ

ハイドロキノン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニルである。

【0059】

本発明で用いられる (d) 有機アルミニウム化合物 (以下「成分 (d)」と記載することがある。) としては、たとえば下記一般式 (VII) で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

【0060】



(式中、 R^a は炭素数1～12の炭化水素基であり、Tはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。)

【0061】

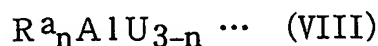
上記一般式 (VII) において、 R^a は炭素数1～12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、ノニル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物 (d) としては、具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジヒドロフェニルアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウム

ハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソヘキシルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-ヘプチルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-ノニルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0062】

また有機アルミニウム化合物 (d) として、下記一般式 (VIII) で表される化合物を用いることもできる。



(式中、 R^a は上記と同様であり、 U は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 n は1~2であり、 R^b 、 R^c 、 R^d 、および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^e は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などである。)

【0063】

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。

(1) $R^a_n Al (OR^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど； (2) $R^a_n Al (OSiR^c_3)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ など； (3) $R^a_n Al (OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば、 $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$ など； (4) $R^a_n Al (NR^e)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば Me_2AlNEt_2 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN(SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(SiMe_3)_2$ など； (5) $R^a_n Al (SiR^f_3)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$ など； (6) $R^a_n Al [N(R^g)AlR^h_2]_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ 、

(iso-Bu)₂AlN(Et)Al(iso-Bu)₂ など。

上記一般式 (VII) および (VIII) で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式 R^a₃Al で表される化合物が好ましく、R^a が炭素原子数 1～4 のアルキル基であるものが好ましい。

【0064】

本発明に係るオレフィン重合触媒は、上記のような各成分が下記のような固体状担体に担持されている。本発明で用いられる固体状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が 10～300 μm、好ましくは 20～200 μm の顆粒状ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO₂、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、TiO₂、B₂O₃、CaO、ZnO、BaO、ThO₂ など、またはこれらの混合物、たとえば SiO₂-MgO、SiO₂-Al₂O₃、SiO₂-TiO₂、SiO₂-V₂O₅、SiO₂-Cr₂O₃、SiO₂-TiO₂-MgO など为例示することができる。これらの中で SiO₂ および Al₂O₃ からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の成分を主成分とするものが好ましい。なお、上記無機酸化物には少量の Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃、Na₂SO₄、Al₂(SO₄)₃、BaSO₄、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Al(NO₃)₃、Na₂O、K₂O、Li₂O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0065】

このような固体状担体は、その種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる固体状担体は、比表面積が 50～1000 m²/g、好ましくは 100～700 m²/g であり、細孔容積が 0.3～2.5 cm³/g であることが望ましい。該固体状担体は、必要に応じて 100～1000℃、好ましくは 150～700℃ の温度で焼成して用いられる。

【0066】

さらに、本発明に用いることのできる固体状担体としては、粒径が 10～300 μm である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数 2～14 の α-オレフィンを主成分として生成される

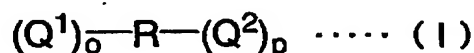
(共) 重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

【0067】

次に、本発明のオレフィン重合用固体触媒についてより具体的に説明する。本発明に係る第1のオレフィン重合用固体触媒は、固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(c) 一般式(I)で示される多価官能性有機ハロゲン化物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、(B) 有機アルミニウム化合物からなることを特徴としている。

【0068】

【化11】



[式(I)中、Rはハロゲン原子を一個以上含む(o+p)価の基であり、o, pは、(o+p) ≥ 2を満たす正の整数であり、Q¹およびQ²は、-OH、-NH₂または-NLH(-NLHにおいて、Lは、ハロゲン原子、C₁~C₂₀の炭化水素基、C₁~C₂₀のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。)を示し、LとR、NとR、NとNは互いに結合して環を形成していてもよい。]

【0069】

上記の固体状遷移金属触媒成分(A)は、成分(a)、成分(b)、成分(c)および固体状担体を不活性炭化水素中で混合接触させることにより調製することができる。

この際の各成分の混合順序は任意であるが、成分(a)と成分(c)とを直接、混合接触させることは避けることが望ましい。このような直接的な接触では、成分(a)の分解・変質を招く恐れがあり、最終的に得られるオレフィン重合触媒の触媒活性を著しく低下させてしまう可能性が高い。

【0070】

好ましい接触順序としては、例えば、

- i) 固体状担体に、成分 (b) を混合接触させ、次いで成分 (a) を接触させた後に、成分 (c) を接触させる方法、
- ii) 固体状担体に、成分 (b) を混合接触させ、次いで成分 (c) を接触させた後に、成分 (a) を接触させる方法、
- iii) まず成分 (a) と成分 (b) とを混合接触させ、次いで固体状担体、引き続き成分 (c) を混合接触させる方法、
- iv) 成分 (b) と成分 (c) との接触混合物に、固体状担体を接触させ、引き続き成分 (a) を混合接触させる方法などが挙げられる。

【0071】

本発明に係る第2のオレフィン重合触媒は、固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、(c) 一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物

、および (d) 有機アルミニウム化合物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、(B) 有機アルミニウム化合物からなることを特徴としている。

【0072】

上記の固体状遷移金属触媒成分 (A) は、成分 (a)、成分 (b)、成分 (c)、成分 (d) および固体状担体を不活性炭化水素中で混合接触させることにより調製することができる。

この際の各成分の混合順序は任意であるが、成分 (a) と成分 (c) とを直接、混合接触させることは、上述と同様の理由から避けることが望ましい。

好ましい接触順序としては、例えば、

- i) 固体状担体に、成分 (b) を混合接触させ、次いで成分 (a) を接触させた後に、成分 (c)、成分 (d)、または成分 (c) と成分 (d) との接触混合物を、接触させる方法、
- ii) 固体状担体に、成分 (b) を混合接触させ、次いで成分 (c) を接触させた後に、成分 (a) または成分 (d) を接触させる方法、
- iii) まず成分 (a) と成分 (b) とを混合接触させ、次いで固体状担体、引き続き

き成分 (c)、成分 (d)、または成分 (c) と成分 (d) との接触混合物を、接触させる方法、

iv) 成分 (b) と成分 (c) との接触混合物に、固体状担体を接触させ、引き続き成分 (a) または成分 (d) を混合接触させる方法などが挙げられる。

【0073】

本発明で、必要に応じて用いられる (B) 有機アルミニウム化合物 (以下「成分 (B)」と記載することがある。) としては、成分 (d) と同様な有機アルミニウム化合物が例示できるが、この中でも、一般式 R^a_3Al 、 $R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ 、 $R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される有機アルミニウム化合物が好適な例として挙げることができ、 R^a がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。

【0074】

本発明では、上記各成分を混合するに際して、成分 (a) は、固体状担体 1 g あたり、 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられ、成分 (a) の濃度は、 $10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/リットル—溶媒、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル/リットル—溶媒の範囲である。成分 (b) は、該成分 (b) に由来するアルミニウム (Al) と、成分 (a) に由来する遷移金属との原子比 (Al/遷移金属) で、 $10 \sim 1000$ 、好ましくは $50 \sim 500$ の量で用いられる。成分 (c) は、成分 (b) に由来するアルミニウム 1 モルに対し、 $0.01 \sim 5.0$ モル、好ましくは $0.02 \sim 1.0$ モル、より好ましくは $0.03 \sim 0.5$ モルの量で用いられる。また、成分 (d) が用いられる場合は、該成分 (d) 中のアルミニウム原子 (Al-d) と成分 (b) 中のアルミニウム原子 (Al-b) とのグラム原子比 (Al-d/Al-b) で、 $0.01 \sim 2.0$ 、好ましくは $0.02 \sim 1.0$ の量で用いられる。

上記各成分を混合する際の混合温度は、 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、接触時間は $1 \sim 1000$ 分間、好ましくは $5 \sim 600$ 分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0075】

本発明では、好ましい接触形態の一つとして、成分 (b) および成分 (c) を

、あらかじめ不活性炭化水素中で混合接触させ、成分 (b) と成分 (c) との混合接触物を含む溶液を調製した後に、該溶液と、他の成分とを混合接触させる方法が挙げられる。成分 (b) と成分 (c) とを混合接触させるに際して、成分 (b) の濃度は、0.01～5モル／リットル—溶媒、好ましくは0.1～3モル／リットル—溶媒の範囲である。成分 (c) は、成分 (b) に由来するアルミニウム1モルに対し、0.01～5.0モル、好ましくは0.02～1.0モル、より好ましくは0.03～0.5モルの量であることが望ましい。成分 (b) 成分 (c) とを混合接触する際の混合温度は、 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、接触時間は1～1000分間、好ましくは5～600分間である。

【0076】

本発明で触媒の調製に用いられる不活性炭化水素として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

【0077】

本発明に係る第1のオレフィン重合触媒では、成分 (a) に由来する遷移金属原子が、固体状担体1g当たり、 $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子、好ましくは $5.0 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ グラム原子の量で担持され、成分 (b) に由来するアルミニウム原子が $10^{-4} \sim 1.0$ グラム原子、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ グラム原子の量で担持され、成分 (c) が、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルの量で担持されていることが望ましい。また、必要に応じて用いられる成分 (B) は、成分 (a) に由来する遷移金属原子1グラム原子当たり500モル以下、好ましくは1～200モルの量で用いられることが望ましい。

【0078】

本発明に係る第2のオレフィン重合触媒では、成分 (a) に由来する遷移金属

原子が。固体状担体1 g当たり、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ グラム原子の量で担持され、成分(b)および成分(d)に由来するアルミニウム原子が $10^{-3} \sim 1.0$ グラム原子、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ グラム原子の量で担持され、成分(c)が、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルの量で担持されていることが望ましい。また、必要に応じて用いられる成分(B)は、成分(a)に由来する遷移金属原子1グラム原子当たり500モル以下、好ましくは1~200モルの量で用いられることが望ましい。

【0079】

エチレンの(共)重合には、上記のようなオレフィン重合触媒をそのまま用いることができるが、このオレフィン重合触媒にオレフィンを予備重合させて予備重合触媒を形成してから用いることもできる。

予備重合触媒は、上記成分(a)、成分(b)、成分(c)および固体状担体の存在下、通常、不活性炭化水素溶媒中、オレフィンを予備重合させることにより調製することができる。なお上記各成分(a)、成分(b)、成分(c)および固体状担体からはオレフィン重合触媒が形成されていることが好ましい。このオレフィン重合触媒に加えて、さらに成分(d)を添加してもよい。

【0080】

予備重合に際して、成分(a)は固体状担体1 g当り、遷移金属として $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。成分(b)は、該成分(b)のアルミニウム(A1)と成分(a)の遷移金属との原子比(A1/遷移金属)で、10~1000、好ましくは50~500の量で用いられる。成分(c)は、成分(b)1モルに対し、0.01~5.0モル、好ましくは0.02~1.0モル、より好ましくは0.03~0.5モルの量で用いられる。また、成分(d)が用いられる場合は、該成分(d)中のアルミニウム原子(A1-d)と成分(b)中のアルミニウム原子(A1-b)との原子比(A1-d/A1-b)で、0.01~5.0、好ましくは0.02~1.0の量で用いられる。

【0081】

遷移金属化合物 (a) または各成分から形成されたオレフィン重合触媒の予備重合系における濃度は、遷移金属／重合容積 1 リットル比で、通常 $10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル／リットル、さらには $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル／リットルであることが望ましい。

予備重合温度は、 $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ であり、また予備重合時間は、 $0.1 \sim 100$ 時間、好ましくは $0.2 \sim 50$ 時間程度である。予備重合には、後述する重合時に用いられるオレフィンと同様のオレフィンが用いられるが、好ましくはエチレンを主成分とするオレフィンである。

【0082】

予備重合触媒は、不活性炭化水素溶媒を用いて調製されたオレフィン重合触媒懸濁液にオレフィンを導入してもよく、また不活性炭化水素溶媒中で生成したオレフィン重合触媒を懸濁液から分離した後、再び不活性炭化水素中に懸濁して、得られた懸濁液中にオレフィンを導入してもよい。

予備重合によって、固体状担体 1 g 当り $0.01 \sim 1000$ g、好ましくは $0.1 \sim 800$ g、さらに好ましくは $0.2 \sim 500$ g の量のオレフィン重合体 (予備重合体) が生成することが望ましい。

【0083】

予備重合は回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても実施することができる。このように得られる予備重合触媒では、成分 (a) に由来する遷移金属原子が、固体状担体 1 g 当たり、 $10^{-7} \sim 4 \times 10^{-2}$ グラム原子、好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-2}$ グラム原子の量で担持され、成分 (b) に由来するアルミニウム原子が $10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-1}$ グラム原子、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-1}$ グラム原子の量で担持され、成分 (c) が、 $5 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-8} \sim 2 \times 10^{-2}$ モルの量で担持されていることが望ましい。

予備重合は、回分式あるいは連続式のいずれでも行うことができ、また減圧、常圧あるいは加圧下、いずれでも行うことができる。

【0084】

次に、本発明に係るオレフィンの重合方法について説明する。本発明では、上記のオレフィン重合用固体触媒の存在下にオレフィンの重合を行う。重合は懸濁

重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

液相重合法では上述した触媒調製の際に用いた不活性炭化水素と同じものを溶媒として用いることができ、またオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

本発明のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して、上記のような触媒は、重合系内の成分 (a) に由来する遷移金属原子の濃度として、 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ グラム原子/リットル (重合容積)、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ グラム原子/リットル (重合容積) の量で用いられることが望ましい。この際、所望により有機アルミニウムオキシ化合物を用いてもよい。有機アルミニウムオキシ化合物の使用量は、成分 (a) に由来する遷移金属原子 1 グラム原子当たり 0 ~ 500 モルの範囲であることが望ましい。

【0085】

オレフィンの重合温度は、スラリー重合法を実施する際には、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましく、液相重合法を実施する際には、 $0 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、重合温度は $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。重合圧力は、常圧 ~ 10 MPa、好ましくは常圧 ~ 5 MPa の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

【0086】

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。このような本発明のオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、および炭素数が 3 ~ 20 の α -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が 5 ~ 20 の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テ

トラシクロドデセン、2-メチル1, 4, 5, 8-ジメタノー1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0087】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0088】

なお、ポリマーのメルトテンション (MT)、メルトフローレート (MFR)、分子量は、下記の方法によって測定した。

〔メルトテンション (MT) 〕

MTは、溶融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。即ち、東洋精機製作所製・MT試験機を用い、樹脂温度190℃、押出し速度15mm/分、巻取り速度5m/分、ノズル径2.10mmφ、ノズル長さ8mmの条件で行った。なお、溶融張力の測定時には、エチレン径重合体に、予め架橋安定剤としての2, 6-t-ブチルパラクレゾールを0.1重量%配合した。

〔メルトフローレート (MFR) 〕

ASTM D-1238の標準法により、190℃、2.16kg荷重下で測定された数値である。

【0089】

〔実施例1〕

固体成分 (S) の調製

窒素流通下、250℃で10時間乾燥したシリカ (SiO₂) 30gを、460mLのトルエンに懸濁した後、0℃まで冷却した。この懸濁液にメチルアルモキサン [成分 (b)] のトルエン溶液 (Al原子換算で1.52mmol/mL) 140mLを1時間かけて滴下した。この際、系内の温度を0~2℃に保った。引き続き0℃で30分間反応させた後、1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンター

ションにより除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンを加え、固体成分 (S) のトルエンスラリーを調製した。得られた固体成分 (S) の一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度: 0.184 g/mL、Al 濃度: 0.889 mmol/mL であった。

【0090】

固体触媒成分 (X-1) の調製

窒素置換した 200 mL のガラス製フラスコにトルエン 12.5 mL を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分 (S) のトルエンスラリー (固体部換算で 3.1 g) を装入した。次に、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド [成分 (a)] のトルエン溶液 (Zr 原子換算で 0.0015 mmol/mL) 48.8 mL を 15 分かけて滴下し、80℃まで昇温し、同温度で 2 時間反応させた。その後、室温まで冷やした後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで 3 回洗浄し、50 mL のトルエンスラリーとした。次に、このトルエンスラリーを -20℃まで冷却し、テトラフルオロハイドロキノン 550.1 mg (40℃に加温したトルエン 50 mL 中に溶解) [成分 (c)] を装入し、40℃まで昇温した後、30 分間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで 3 回洗浄し、50 mL のトルエンスラリーとした。さらに、このトルエンスラリーを 0℃まで冷却し、この温度で、メチルアルモキサン [成分 (b)] のトルエン溶液 (Al 原子換算で 0.30 mmol/mL) 50 mL を 15 分かけて滴下し、80℃まで昇温した後、30 分間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで 3 回、ヘキサンで 3 回洗浄し、デカン 100 mL を加えて固体触媒成分 (X-1) のデカンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (X-1) のデカンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、 Zr 濃度 0.043 mg/mL、Al 濃度 4.8 mg/mL であった。

【0091】

重合

十分に窒素置換した内容積 1 リットルの SUS 製オートクレーブに精製ヘプタン 500 mL を装入し、系内をエチレンで置換した。その後、1-ヘキセン 1

0 mL、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol、上記で調製した固体触媒成分 (X-1) (ジルコニウム原子換算で 0.002 mmol) をこの順に装入した。

その後、系内の圧力が 0.3 MPa・G に達するまでエチレンを供給し、そこで、エチレンの供給を一旦停止し、昇温を開始した。系内の温度が 70℃ となったところで、水素 300 mL を圧入し、エチレンの供給を再開した。引き続き、エチレンを連続的に供給しながら、80℃、0.78 MPa・G にて 1 時間重合を行った。

重合終了後、濾過によりポリマーを回収し、減圧下、80℃ で 10 時間乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体 63.0 g を得た。重合活性は 31.5 kg / mmol-Zr であり、得られた共重合体は密度が 0.943 g / cm³、190℃、2.16 kg 荷重下で測定した MFR が 5.1 g / 10 分であり、メルテンションは 13.7 g であった。

【0092】

〔比較例 1〕

固体触媒成分 (X) の調製

窒素置換した 200 mL のガラス製フラスコにトルエン 34.8 mL を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分 (S) のトルエンスラリー (固体部換算で 3.0 g) を装入し 80℃ まで昇温した。次に、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (Zr 原子換算で 0.0015 mmol / mL) 48.9 mL を 20 分かけて滴下し、80℃ で 2 時間反応させた。その後、室温まで冷やした後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、ヘキサンで 3 回洗浄し、デカン 150 mL を加えて固体触媒成分 (X) のデカンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (X) のデカンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度 0.027 mg / mL、Al 濃度 1.91 mg / mL であった。

【0093】

重合

固体触媒成分 (X-1) の代わりに、上記で調製した固体触媒成分 (X) をジル

コニウム原子換算で0.000975 mmol用いた以外は実施例1と同様にしてエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。

その結果、エチレン・1-ヘキセン共重合体70.2 gを得た。重合活性は72.0 kg/mol-Zrであり、得られた共重合体は密度が0.942 g/cm³、190℃、2.16 kg荷重下で測定したMFRが7.3 g/10分であり、メルトテンションは3.3 gであった。

【0094】

実施例1と比較例1の対比によって、本発明のオレフィン重合用固体触媒を用いた場合の溶融張力の向上効果が容易に理解される。

【0095】

【発明の効果】

本発明に係るオレフィン重合触媒は、溶融張力が高く、かつ機械的強度に優れたオレフィン重合体を高活性で製造することができる。

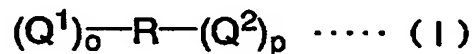
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶融張力が高く、かつ機械的強度に優れたオレフィン重合体が高活性で得られるようなオレフィン重合触媒を提供すること。

【解決手段】 固体状担体と、(A) (a)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b)有機アルミニウムオキシ化合物、および(c)一般式(I)で示される多価官能性有機ハロゲン化物、

【化1】



〔式(I)中、Rは、ハロゲン原子を一個以上含む(o+p)価の基であり、o, pは、(o+p) ≥ 2を満たす正の整数であり、Q¹およびQ²は、-OH、-NH₂または-NLH(Lは、ハロゲン原子、C₁~C₂₀の炭化水素基など。)を示し、LとR、NとR、NとNは互いに結合して環を形成していてもよい。〕を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、(B)有機アルミニウム化合物とから形成されるオレフィン重合用固体触媒。

【選択図】 なし

特願 2002-381141

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2003年11月 4日
[変更理由] 住所変更
住所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
氏名 三井化学株式会社